

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-313178

(P2001-313178A)

(43) 公開日 平成13年11月9日 (2001.11.9)

| (51) Int.Cl. <sup>7</sup> | 識別記号  | F I           | テマコード* (参考) |
|---------------------------|-------|---------------|-------------|
| H 0 5 B 33/14             |       | H 0 5 B 33/14 | B 3 K 0 0 7 |
| C 0 9 K 11/06             | 6 4 5 | C 0 9 K 11/06 | 6 4 5       |
|                           | 6 6 0 |               | 6 6 0       |
| H 0 5 B 33/22             |       | H 0 5 B 33/22 | A           |

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2000-130694 (P2000-130694)

(22) 出願日 平成12年4月28日 (2000.4.28)

(71) 出願人 000005016

バイオニア株式会社

東京都目黒区目黒1丁目4番1号

(72) 発明者 渡辺 輝一

埼玉県鶴ヶ島市富士見6丁目1番1号 パ

イオニア株式会社総合研究所内

(72) 発明者 川見 伸

埼玉県鶴ヶ島市富士見6丁目1番1号 パ

イオニア株式会社総合研究所内

(74) 代理人 100079119

弁理士 藤村 元彦

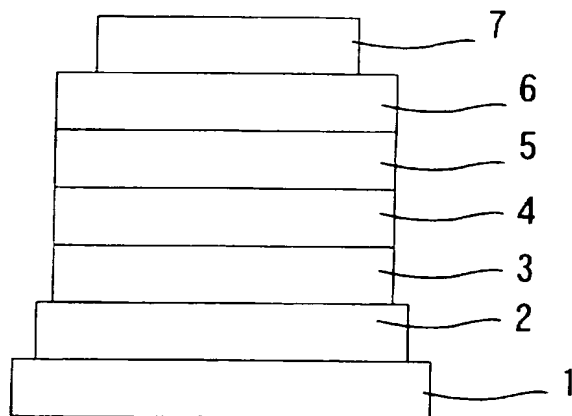
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【要約】

【課題】 寿命の長い有機エレクトロルミネッセンス素子を提供する。

【解決手段】 陽極、リン光性のイリジウム錯体材料を含む発光層、有機化合物からなる電子輸送層及び陰極が積層されて得られる有機エレクトロルミネッセンス素子であって、発光層はカルバゾル化合物を主成分として、前記イリジウム錯体材料を0.5～8wt%含有する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 陽極、リン光性のイリジウム錯体材料を含む発光層、有機化合物からなる電子輸送層及び陰極が積層されて得られる有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記発光層はカルバゾル化合物を主成分として、前記イリジウム錯体材料を0.5～8wt%含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項2】 前記イリジウム錯体材料はトリス（2-フェニルピリジン）イリジウムであることを特徴とする請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項3】 前記発光層はカルバゾル化合物は4, 4'-N, N'-ジカルバゾルービフェニルであることを特徴とする請求項2記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項4】 前記発光層はカルバゾル化合物は4, 4', 4''-トリス（N-ジカルバゾリル）トリフェニルアミンであることを特徴とする請求項2記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項5】 前記陽極及び前記発光層間に、有機化合物からなる正孔輸送能を持つ材料からなる層が1層以上が配されていることを特徴とする請求項1～4のいずれか1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項6】 前記陰極及び前記電子輸送層間に電子注入層が配されていることを特徴とする請求項1～5のいずれか1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項7】 前記発光層と前記電子輸送層との間に、有機化合物からなる正孔ブロッキング層が配されていることを特徴とする請求項1～6のいずれか1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項8】 前記発光層は前記正孔ブロッキング層よりも小なるイオン化ポテンシャルを有する電子輸送材料を含むことを特徴とする請求項7記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電流の注入によって発光する有機化合物のエレクトロルミネッセンス（以下、ELともいう）を利用して、かかる物質を層状に形成した発光層を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機EL素子ともいう）に関する。

## 【0002】

【従来の技術】一般に、有機材料を用いたディスプレイパネルを構成する各有機EL素子は、表示面としてのガラス基板上に、透明電極としての陽極、有機発光層を含む複数の有機材料層、金属電極からなる陰極を、順次、薄膜として積層した構造を有している。有機材料層には、有機発光層の他に、正孔注入層、正孔輸送層などの正孔輸送能を持つ材料からなる層や、電子輸送層、電子注入層などの電子輸送能を持つ材料からなる層などが含

まれ、これらが設けられた構成の有機EL素子も提案されている。電子注入層には無機化合物も含まれる。

【0003】有機発光層並びに電子あるいは正孔の輸送層の積層体の有機EL素子に電界が印加されると、陽極からは正孔が、陰極からは電子が注入される。有機EL素子は、この電子と正孔が有機発光層において再結合し、励起子が形成され、それが基底状態に戻るときに放出される発光すなわちルミネッセンスを利用したものである。発光の高効率化や素子を安定駆動させるために、発光層に蛍光材料が従来多く用いられ、それに色素をドーピングすることもある。

【0004】近年、有機EL素子の発光層に蛍光材料の他に、リン光材料を利用することも提案されている(D. F. O'Brien and M. A. Baldo et al "Improved energy transfer in electrophosphorescent devices" Applied Physics letters Vol. 74 No. 3, pp442-444, January 18, 1999; M. A. Baldo et al "Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence" Applied Physics letters Vol. 75 No. 1, pp4-6, July 5, 1999; Tetsuo Tsutsui et al "High quantum efficiency in organic light-emitting devices with Iridium-complex as a triplet emissive center" JJAP Vol. 38(1999) No. 12B inpress, pp ?-?). 有機分子は、電場により注入されたキャリア電子又は正孔が再結合する際に励起状態となり、基底状態へ落ちる際に発光する。この場合、励起された有機分子は高いエネルギーの励起一重項状態（電子は逆スピン）と低いエネルギーの励起三重項状態（電子は同スピン）をとる。ルミネッセンスは、励起エネルギーの供給を断った後の残発（アフタグロー）の長さによって、一般的には数ナノ秒持続する場合を蛍光とし、数マイクロ秒持続する場合をリン光として、発光持続時間により、分類していたが、正確ではない。リン光は温度上昇に従って発光持続時間が減少するルミネッセンスであり、蛍光は残光の長さとは無関係に持続時間が温度に依存しないルミネッセンスである。

【0005】有機EL素子の研究において、近年、発光効率を高める材料として、有機リン光物質が注目されてきた。一般にリン光の発光過程は、基底状態から励起状態に分子が励起され、続いて一重項励起状態から三重項状態へ項間交差（intersystem crossing）とよばれる無放射遷移が起こる過程である。リン光は三重項状態→基底状態のルミネッセンスを指し、三重項状態→一重項状態→基底状態過程に対応する残光は遅延蛍光とよばれている。このように有機物のリン光のスペクトルは、必ず通常の蛍光のスペクトルとは異なっている。このことは、二つの場合について、発光する状態（一重項状態と三重項状態）が異なり、終りの基底状態は共通であることによる。例えば、アンスラセンではリン光が赤色670～800nmで蛍光が青色470～480nmである。

【0006】有機EL素子の発光層において有機リン光物質の一重項状態と三重項状態とを利用すれば、高い発光効率が達成されると予想されている。三重項を利用する理由としては、有機EL素子内で電子と正孔が再結合する際にはスピン多重度の違いから一重項励起子と三重項励起子とが1:3の割合で生成すると考えられているので、蛍光を使った素子の3倍の発光効率の達成が考えられているためである。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】有機EL素子の発光効率を増大させるには有機リン光物質の発光層及び正孔ブロッキング層を設けることが有効であるが、さらに、素子の延命化が必要がある。少ない電流によって高輝度で連続駆動発光する高発光効率の有機エレクトロルミネッセンス素子が望まれている。

【0008】本発明の目的は、延命化が図れる有機EL素子を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明による有機エレクトロルミネッセンス素子は、陽極、リン光性のイリジウム錯体材料を含む発光層、有機化合物からなる電子輸送層及び陰極が積層されて得られる有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記発光層はカルバゾル化合物を主成分として、前記イリジウム錯体材料を0.5~8wt%含有することを特徴とする。

【0010】かかる有機エレクトロルミネッセンス素子においては、前記イリジウム錯体材料はトリス(2-フェニルピリジン)イリジウムであることを特徴とする。かかる有機エレクトロルミネッセンス素子においては、前記発光層はカルバゾル化合物は4,4'-N,N'-ジカルバゾルービフェニルであることを特徴とする。

【0011】かかる有機エレクトロルミネッセンス素子においては、前記発光層はカルバゾル化合物は4,4',4''-トリス(N-ジカルバゾル)トリフェニルアミンであることを特徴とする。かかる有機エレクトロルミネッセンス素子においては、前記陽極及び前記発光層間に、有機化合物からなる正孔輸送能を持つ材料からなる層が1層以上が配されていることを特徴とする。

【0012】かかる有機エレクトロルミネッセンス素子においては、前記陰極及び前記電子輸送層間に電子注入層が配されていることを特徴とする。かかる有機エレクトロルミネッセンス素子においては、前記発光層と前記電子輸送層との間に、有機化合物からなる正孔ブロッキング層が配されていることを特徴とする。

【0013】かかる有機エレクトロルミネッセンス素子においては、前記発光層は前記正孔ブロッキング層よりも小なるイオン化ポテンシャルを有する電子輸送材料を含むことを特徴とする。

【0014】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施の形態を図面を参照しつつ説明する。本発明の有機EL素子は、図1に示すように、ガラスなどの透明基板1上にて、透明な陽極2、有機化合物からなる正孔輸送層3、有機化合物からなる発光層4、有機化合物からなる正孔ブロッキング層5、有機化合物からなる電子輸送層6及び金属からなる陰極7が積層されて得られる。

【0015】他の有機EL素子構造には、上記構造に加えて、図2に示すように、電子輸送層6及び陰極7間に電子注入層7aを薄膜として積層、成膜したものも含まれる。さらに、図3に示すように、陽極2及び正孔輸送層3間に正孔注入層3aを薄膜として積層、成膜したものも含まれる。

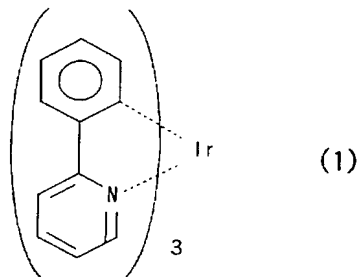
【0016】さらに、発光層4が正孔輸送性を有する発光材料からなるものであれば、図1~図3に示す構造から、正孔輸送層3や正孔注入層3aを省いた構造であってもよい。例えば、図4及び図5に示すように、有機EL素子は、基板1上に、陽極2、正孔注入層3a、発光層4、正孔ブロッキング層5、電子輸送層6及び陰極7が順に成膜された構造や、陽極2、発光層4、正孔ブロッキング層5、電子輸送層6及び陰極7が順に成膜された構造を有し得る。

【0017】陰極7には、例えばリチウム、バリウム、アルミニウム、マグネシウム、インジウム、銀又は各々の合金等の仕事関数が小さな金属からなり厚さが約100~5000オングストローム程度のものが用い得る。また、例えば陽極2には、インジウムスズ酸化物(以下、ITOという)等の仕事関数の大きな導電性材料からなり厚さが300~3000オングストローム程度で、又は金で厚さが800~1500オングストローム程度のものが用い得る。なお、金を電極材料として用いた場合には、電極は半透明の状態となる。陰極及び陽極について一方が透明又は半透明であればよい。

【0018】実施形態において、発光層4に含まれるゲスト成分の有機リン光材料は、下記式(1)で示されるトリス(2-フェニルピリジン)イリジウム(以下、Ir(PPY)3という)である。

【0019】

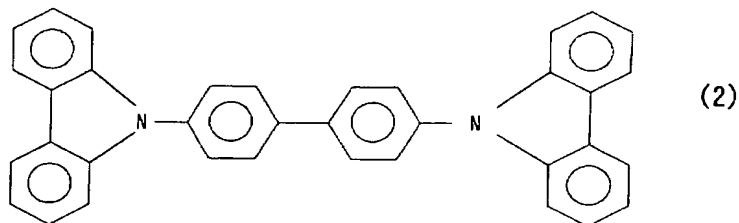
【化1】



【0020】発光層4の主成分のカルバゾル化合物としては、例えば、下記式(2)で示される4,4'-N,

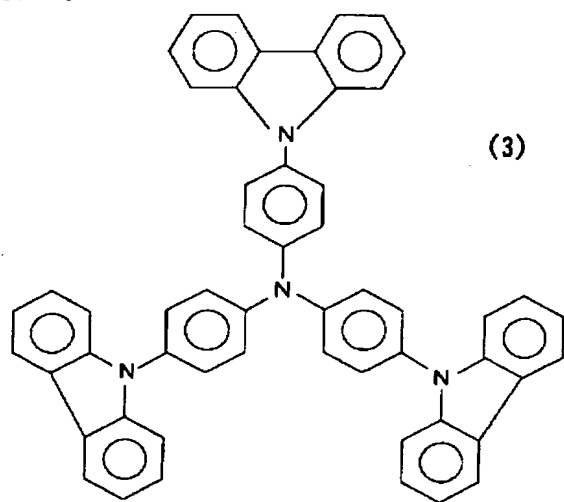
5

N'-ジカルbazルービフェニル（以下、CBPという）がある。さらに、カルbazル化合物として、例えば、下記式（3）で示される4, 4', 4''-トリス（N-ジカルbazル）トリフェニルアミンも発光層の\*



【0022】

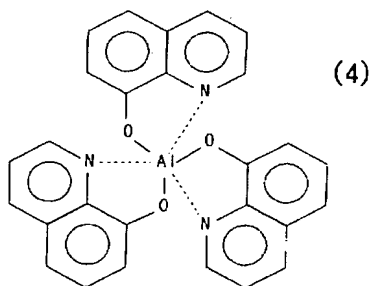
【化3】



【0023】実施形態において、発光層4と電子輸送層6との間に積層されている正孔ブロッキング層5の材料は、例えば、電子輸送能力を有する電子輸送材料例えば下記式（4）～（25）で示される物質から選択される。また、正孔ブロッキング層5は2つ以上の種類の電子輸送材料を共蒸着などにより混合して成膜された混合層としてもよい。電子輸送材料は、例えば、下記式（4）～（25）に示される物質から選択される。正孔ブロッキング層の電子輸送材料はそのイオン化ポテンシャルが発光層のイオン化ポテンシャルよりも大なるものが選択される。

【0024】

【化4】



6

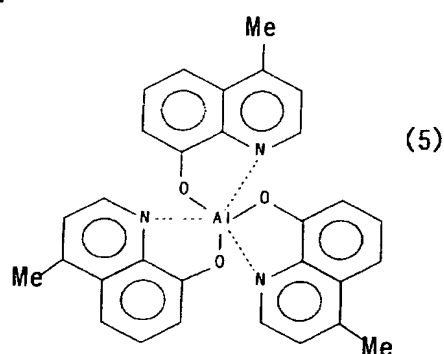
\*ホスト材料に用い得る。

【0021】

【化2】

【0025】

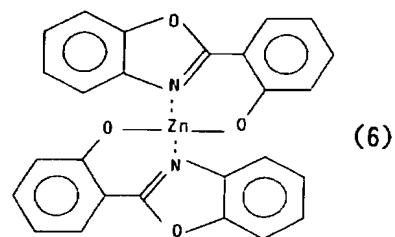
【化5】



20

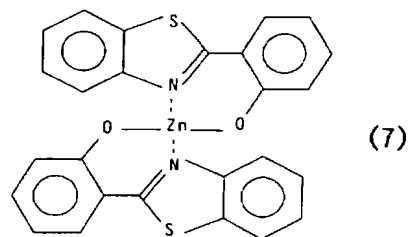
【0026】

【化6】



【0027】

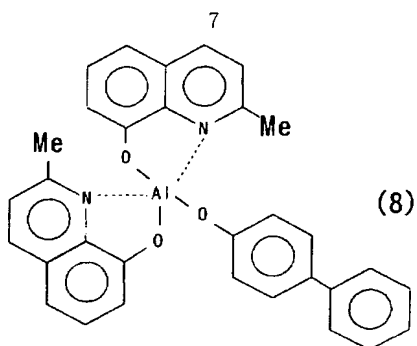
【化7】



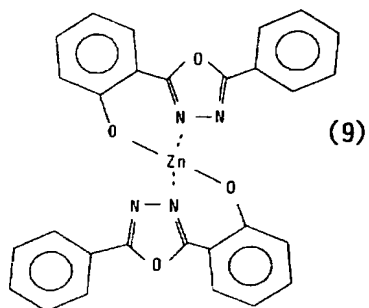
40

【0028】

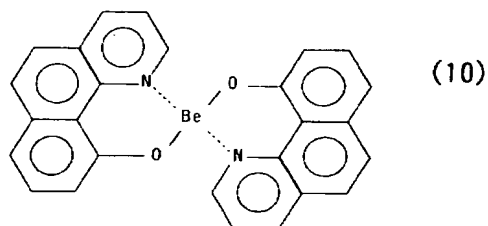
【化8】



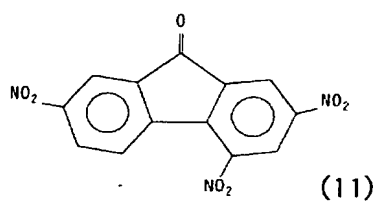
【0029】  
【化9】



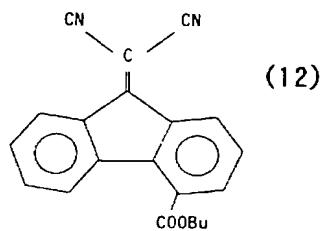
【0030】  
【化10】



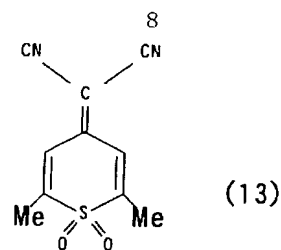
【0031】  
【化11】



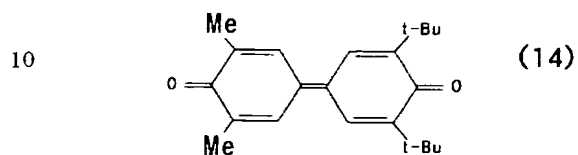
【0032】  
【化12】



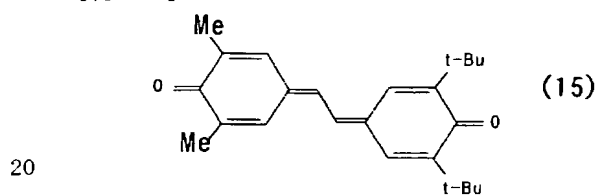
【0033】  
【化13】



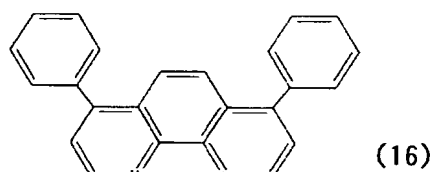
【0034】  
【化14】



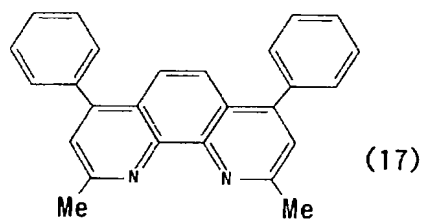
【0035】  
【化15】



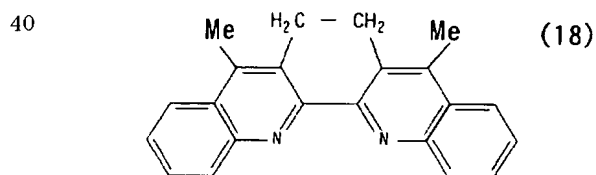
【0036】  
【化16】



30 【0037】  
【化17】



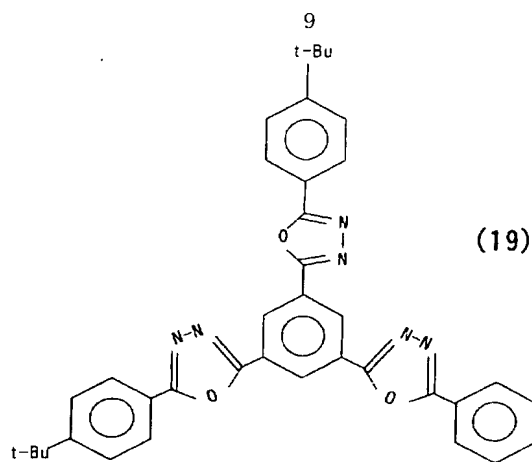
【0038】  
【化18】



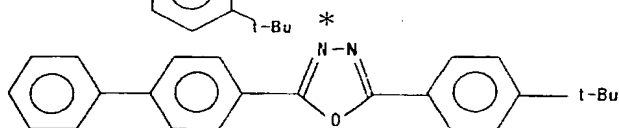
【0039】  
【化19】

\*【0040】

【化20】

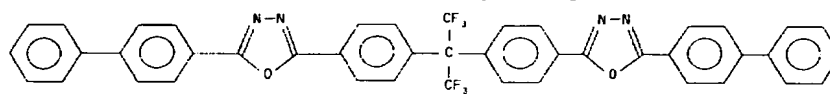


10



【0041】

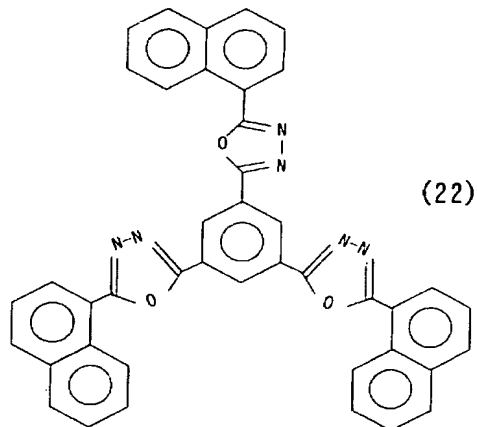
※ ※【化21】



(21)

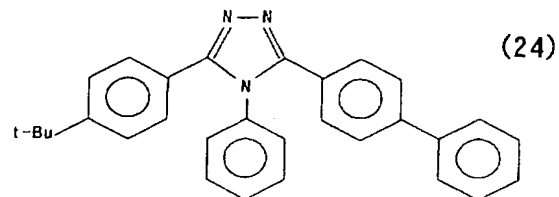
【0042】

【化22】



【0044】

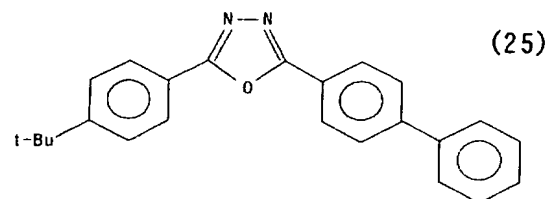
【化24】



30

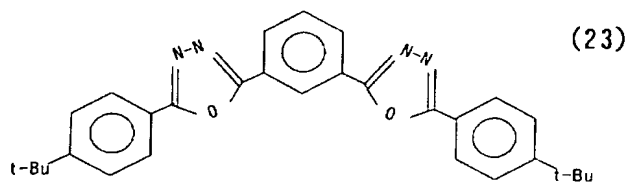
【0045】

【化25】



【0043】

【化23】

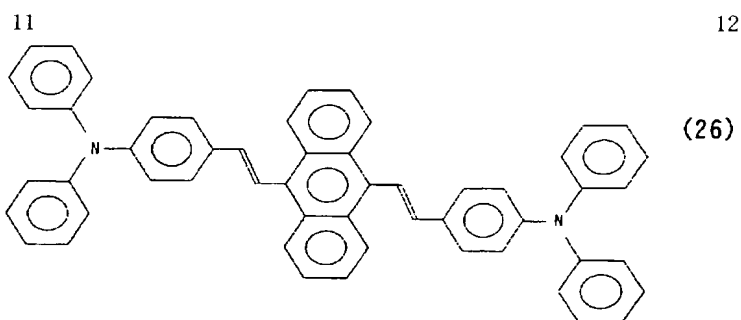


40

【0046】実施形態において、発光層4に含まれる成分は、正孔輸送能力を有する正孔輸送材料例えば下記式(26)～(44)で示される物質である。

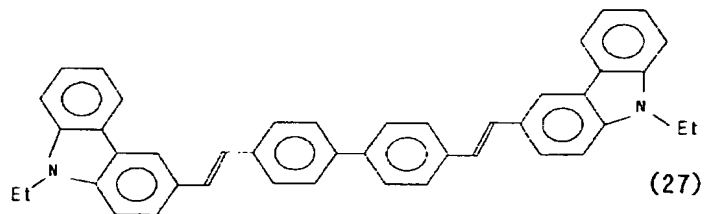
【0047】

【化26】



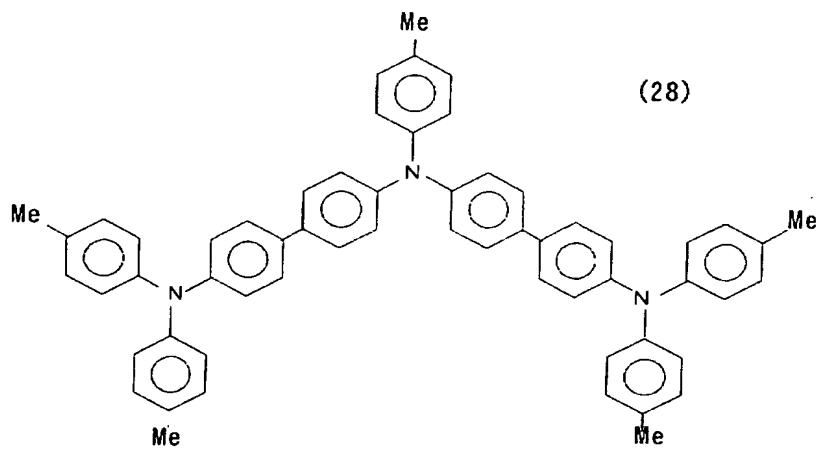
【0048】

\* 10 \* 【化27】



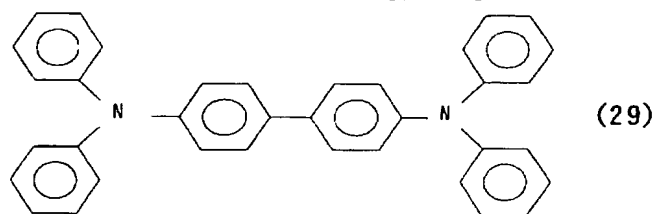
【0049】

※ ※ 【化28】



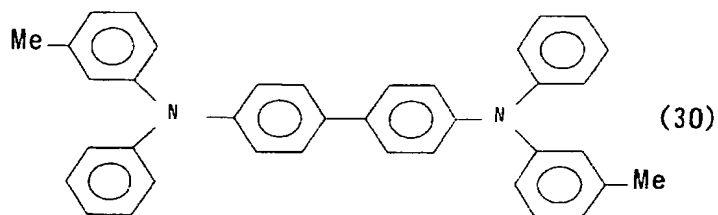
【0050】

★ ★ 【化29】



【0051】

☆ ☆ 【化30】



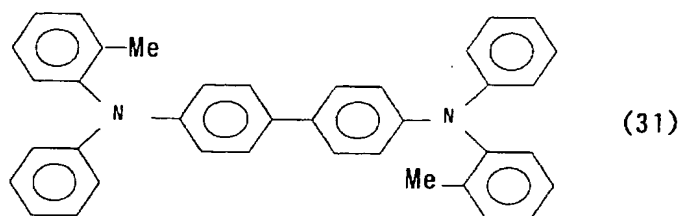
【0052】

【化31】



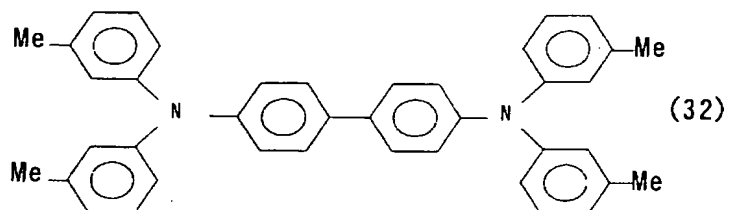
13

14



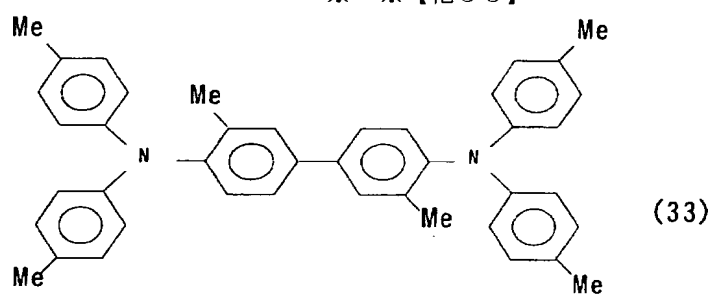
【0053】

\* \* 【化32】



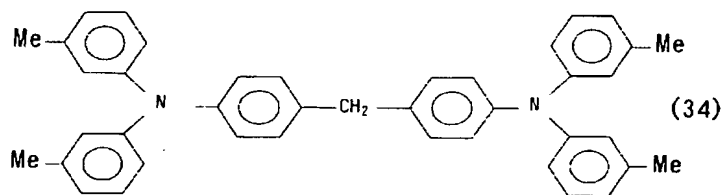
【0054】

※ ※ 【化33】



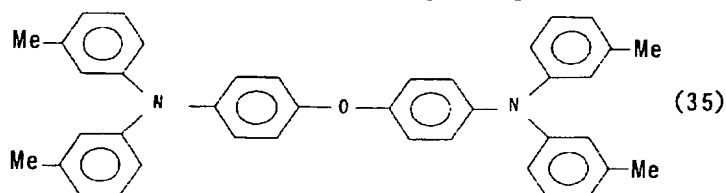
【0055】

★ ★ 【化34】



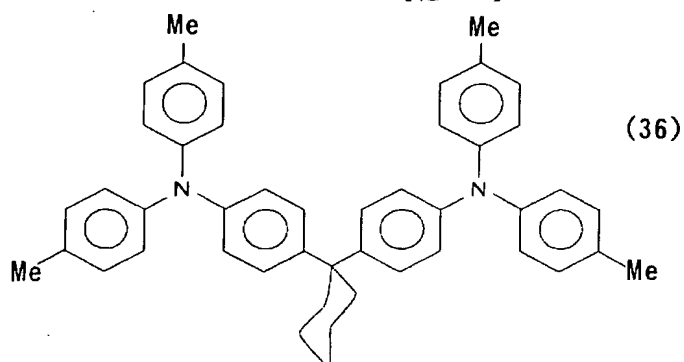
【0056】

☆ ☆ 【化35】



【0057】

◆ ◆ 【化36】

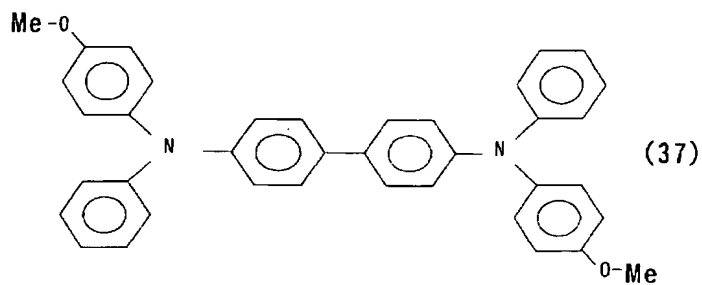


【0058】

50 【化37】

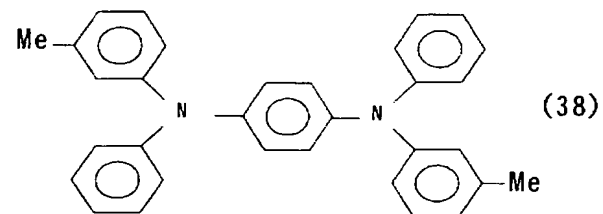
15

16



【0059】

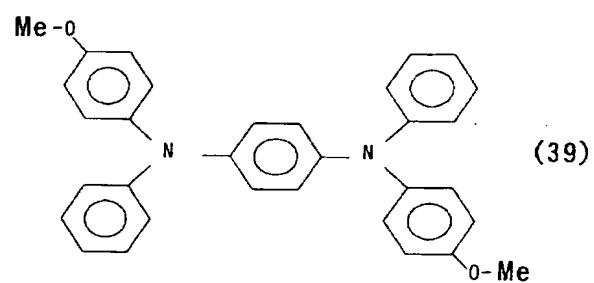
【化38】



【0060】

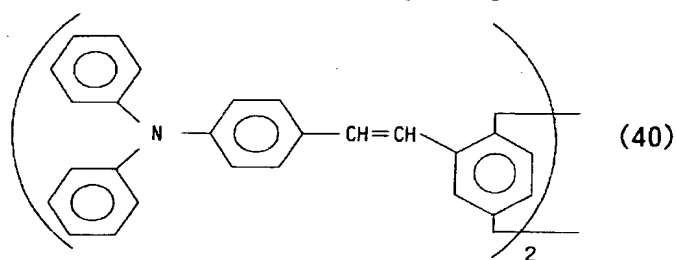
【化39】

10



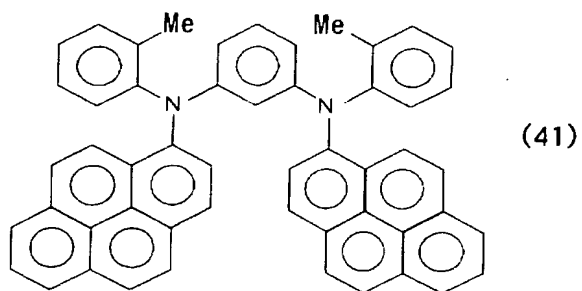
【0061】

【化40】



【0062】

【化41】

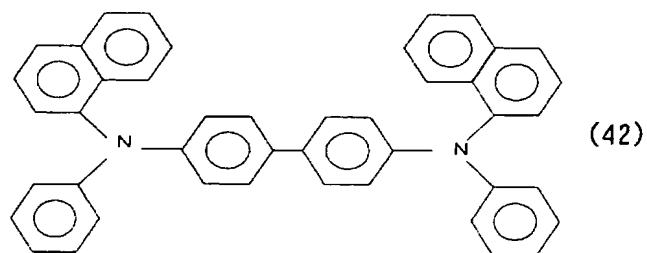


\* 【0063】

【化42】

30

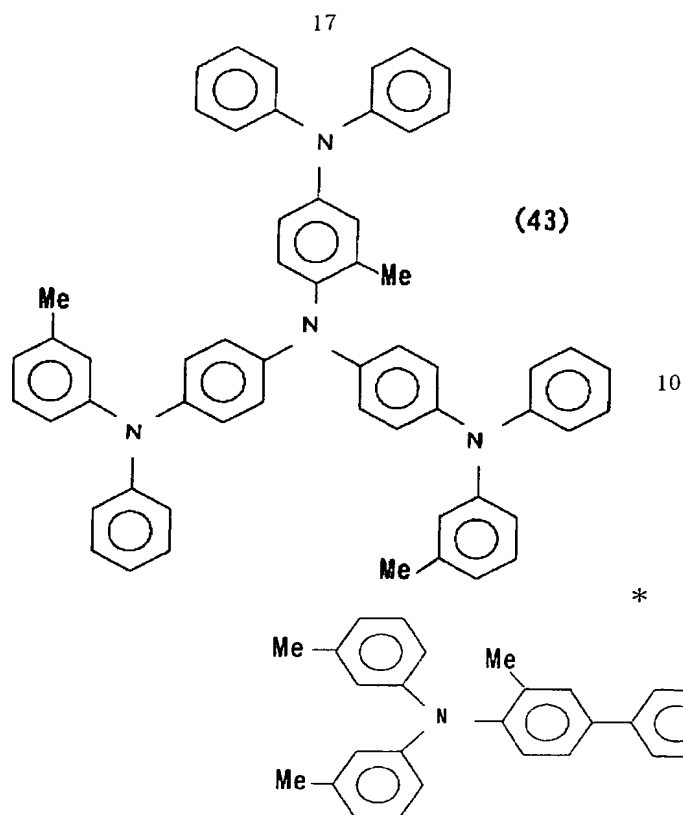
\*



【0064】

【化43】

\*【0065】  
【化44】



【0066】なお、上記式中、Meはメチル基を示し、Etはエチル基を示し、Buはブチル基を示し、t-Buは第3級ブチル基を示す。発光層4内には、上記式の物質以外のものが含まれてもよい。発光層の中に蛍光の量子効率の高い蛍光材料又は燐光材料をドーピングすることもできる。実施形態において、正孔輸送層3を構成する材料は、例えば、上記式(26)～(44)に示される正孔輸送能を持つ物質から選択され得る。また、正孔注入層上に配置され正孔輸送層は、有機化合物からなる正孔輸送能を持つ複数の材料からなる混合層として共蒸着して形成してもよく、更に、その混合層を1層以上設けてもよい。このように、正孔注入層及び発光層間に、有機化合物からなる正孔輸送能を持つ材料からなる層が、正孔注入層又は正孔輸送層として1層以上、配置される構成とすることができる。

【0067】具体的に、有機EL素子を作製して、その特性を評価した。

<実施例>膜厚110nmのITOからなる陽極が形成されたガラス基板上に各薄膜を真空蒸着法によって真空度 $5.0 \times 10^{-6}$ Torrで積層させた。まず、ITO上に、正孔注入層として上記式(42)で示される4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]-ジフェニル(以下、NPBという)を蒸着速度3Å/秒で25nmの厚さに形成した。

【0068】次に、正孔注入層上に、発光層として上記式(2)で示されるCBPと上記式(1)で示されるIr(PPY)3とを異なる蒸着源から共蒸着し40nmの厚さに形成した。この際、各発光層中のIr(PP

Y)3の濃度を、11.4wt%、8.6wt%、5.7wt%、2.9wt%、1.7wt%、1.4wt%、0.6wt%、0.3wt%と変化させた基板を複数調製した。

【0069】次に、各発光層上に、正孔ブロッキング層として、上記式(17)で示される2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン(いわゆる、BCP)を蒸着し膜厚10nmで形成した。この後、各正孔ブロッキング層上に、電子輸送層として上記式(4)で示されるトリス(8-ヒドロキシキノリンアルミニウム)(いわゆる、Alq3)を蒸着速度3Å/秒で膜厚40nm蒸着した。

【0070】さらに、電子輸送層上に、電子注入層として酸化リチウム(Li<sub>2</sub>O)を蒸着速度0.1Å/秒で、5Å蒸着し、さらにその上に電極としてアルミニウム(Al)を10Å/秒で100nm積層し、有機発光素子を作成した。この素子は主にIr(PPY)3からの発光が得られた。この様にして作成した素子を一定電流値2.5mA/cm<sup>2</sup>で駆動して、発光層中のIr(PPY)3の濃度11.4wt%～0.3wt%の素子において、それぞれ初期輝度L<sub>0</sub>を測定した。さらに、それぞれの素子の輝度の変化を測定した。それぞれの初期輝度L<sub>0</sub>及び輝度半減期を表1に示し、経時輝度特性を図6に示す。なお、図6において初期輝度L<sub>0</sub>は規格化して示してある。

【0071】

【表1】

| 濃度<br>(wt%) | 初期輝度<br>(cd/m <sup>2</sup> ) | 半減期<br>(時間) | L <sub>0</sub> =100<br>半減期(時間) |
|-------------|------------------------------|-------------|--------------------------------|
| 11.4        | 1167                         | 63          | 735                            |
| 8.6         | 1338                         | 70          | 936                            |
| 5.7         | 1361                         | 110         | 1497                           |
| 2.9         | 1015                         | 409         | 4151                           |
| 1.7         | 737                          | 512         | 3773                           |
| 1.4         | 771                          | 742         | 5720                           |
| 0.6         | 606                          | 234         | 1418                           |
| 0.3         | 550                          | 60          | 330                            |

【0072】表1から明らかなように、有機EL素子の初期輝度L<sub>0</sub>は発光層中のI<sub>r</sub>(PPY)3の濃度で変化するが、I<sub>r</sub>(PPY)3発光層を有する有機EL素子の輝度半減期は、I<sub>r</sub>(PPY)3の濃度に対してある特定の依存性があることがわかる。すなわち、素子の輝度半減期は、発光層中のI<sub>r</sub>(PPY)3の濃度が高すぎても低すぎても適当ではないことが分かる。

【0073】一般に、有機EL素子の電流特性では、輝度と電流は互いにはば比例し、寿命(半減期)と寿命測定時の駆動電流量は互いにはば反比例することから、発光層中のI<sub>r</sub>(PPY)3の適切な濃度を見積もる試算を行った。すなわち、実際の製品を考慮して、上記実験データより初期輝度値100cd/m<sup>2</sup>を得る時の半減期を基にして求めた。各素子の初期輝度実験値の1/100と半減期との積をL<sub>0</sub>=100半減期とし、それらを上記表1に併記した。

【0074】図7に発光層中のI<sub>r</sub>(PPY)3の濃度に対するL<sub>0</sub>=100半減期の変化を示す。図7から明らかなように、実用上、半減期1000時間以上を考慮すると、発光層中のI<sub>r</sub>(PPY)3の濃度範囲は0.5~8wt%と画定される。また、CBP中のI<sub>r</sub>(PPY)3の濃度範囲0.5wt%未満及び8wt%を越える範囲では素子寿命の向上が期待できないが、CBP発光層中のI<sub>r</sub>(PPY)3の濃度とL<sub>0</sub>=100半減

期との特性の半値全幅の範囲0.8~4wt%では3000時間以上の寿命が得られ、半減期が著しく改善された。

【0075】発光層のホスト材料のカルバゾル化合物のCBPに代えて、4,4',4''-トリス(N-ジカルバゾリル)トリフェニルアミンを用いて有機EL素子を作製しても上記のカルバゾル化合物濃度範囲にて上記実施例と同様の効果が確認された。

【0076】

10 【発明の効果】以上のように、本発明によれば、有機EL素子の発光層がカルバゾル化合物を主成分として、イリジウム錯体材料を0.5~8wt%含有するために、有機EL素子を長期間駆動発光させ得る有機EL素子が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】有機EL素子を示す構造図である。

【図2】有機EL素子を示す構造図である。

【図3】有機EL素子を示す構造図である。

【図4】有機EL素子を示す構造図である。

20 【図5】有機EL素子を示す構造図である。

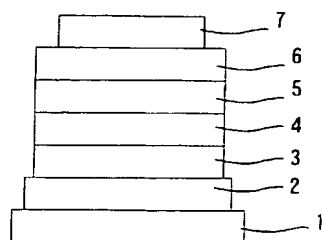
【図6】実施例の有機EL素子の経時輝度特性を示すグラフである。

【図7】実施例の有機EL素子のCBP発光層中I<sub>r</sub>(PPY)3濃度に対するL<sub>0</sub>=100半減期特性を示すグラフである。

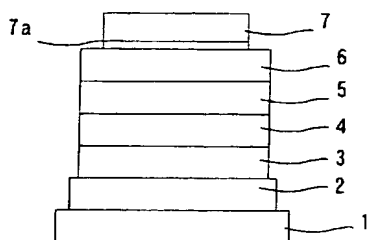
【符号の説明】

- 1 ガラス基板
- 2 透明電極(陽極)
- 3 有機正孔輸送層
- 3a 正孔注入層
- 4 有機発光層
- 5 正孔ブロッキング層
- 6 電子輸送層
- 7 金属電極(陰極)
- 7a 電子注入層

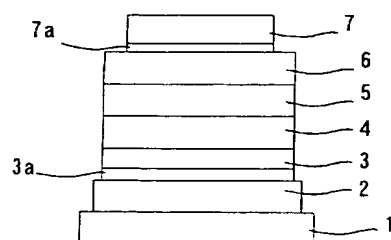
【図1】



【図2】



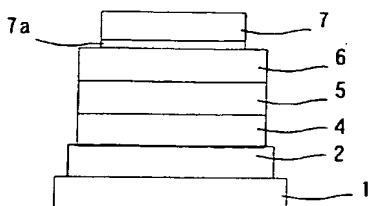
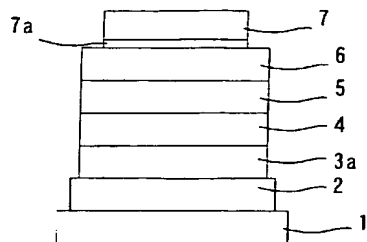
【図3】



【図4】

【図5】

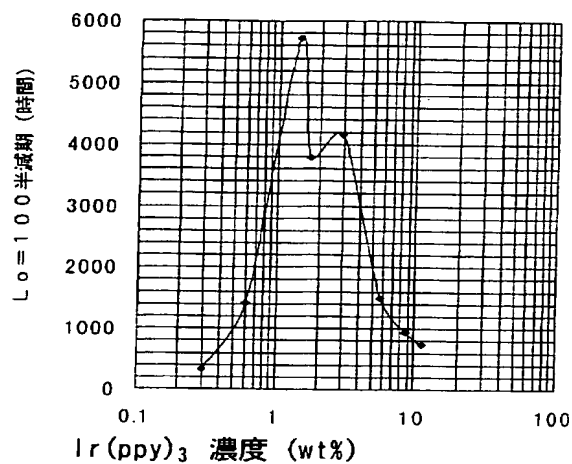
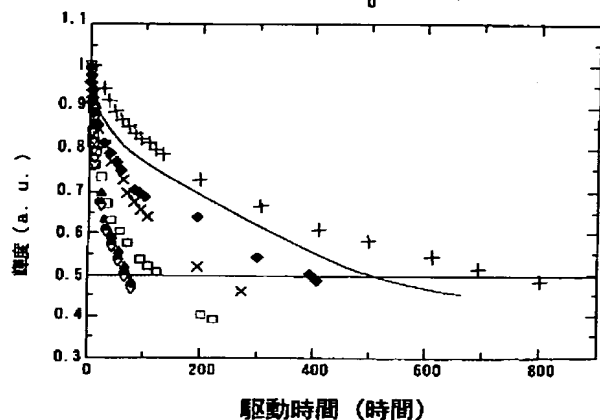
【図7】



【図6】

ITO (110nm)/MPb (25nm)/CBP (40nm)+Ir(ppy)<sub>3</sub>/BCP (10nm)/Alq (40nm)/Li<sub>2</sub>O/Al

- : 11.4 wt%  $L_0 = 1167 \text{ cd/m}^2$
- ▲ : 8.6 wt%  $L_0 = 1338 \text{ cd/m}^2$
- : 5.7 wt%  $L_0 = 1361 \text{ cd/m}^2$
- ◆ : 2.9 wt%  $L_0 = 1015 \text{ cd/m}^2$
- : 1.7 wt%  $L_0 = 737.1 \text{ cd/m}^2$
- +
- x : 1.4 wt%  $L_0 = 770.7 \text{ cd/m}^2$
- x : 0.6 wt%  $L_0 = 606.3 \text{ cd/m}^2$
- ▽ : 0.3 wt%  $L_0 = 550.2 \text{ cd/m}^2$



フロントページの続き

(72)発明者 脇本 健夫

埼玉県鶴ヶ島市富士見6丁目1番1号 パイオニア株式会社総合研究所内

Fターム(参考) 3K007 AB11 CA01 CB01 DA01 DB03  
DC00 DC05 EB00